

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-277785
(P2003-277785A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003. 10. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	4 H 1 0 4
101/02		101/02	
101/04		101/04	
105/04		105/04	
105/06		105/06	

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-71643(P2003-71643)	(71) 出願人	500010875 インフィニウム インターナショナル リミテッド イギリス オックスフォードシャー オー エックス13 6 ビービー アービングドン ミルトン ヒル ビーオーボックス 1
(22) 出願日	平成15年3月17日 (2003. 3. 17)	(72) 発明者	レイモンド エフ ワッツ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07853 ロング ヴァリー オックスフォ ード レーン 7
(31) 優先権主張番号	1 0 / 0 9 9 0 4 0	(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔 (外 8 名)
(32) 優先日	平成14年3月15日 (2002. 3. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された揺れ抵抗特性を有する動力伝達流体組成物

(57) 【要約】

【課題】 改良された揺れ抵抗性を有する動力伝達流体を提供すること。

【解決手段】 潤滑油と次の (a) ~ (c) の性能向上添加剤の組合せを含む動力伝達流体組成物：

(a) $R_1-X_2-P(:X_1)(R_2X_3)-X-R_5$ ($R_1 \sim R_4$ は C_{1-24} のアルキル、アリール、アルキルアリール又はシクロアルキルであり得、C及びHに加えて、置換ヘテロ原子 (C1、S、O又はNなど) を含み得、 $X \sim X_3$ はS又はOであり得、 R_5 は反応性オレフィンから誘導され、 $-CH_2-CHR-C(:O)O-R_6$ 、 $-CH_2-CR_7HR_8$ 又は $R_9-OC(:O)CH_2-CH-C(:O)O-R_{10}$ (R はH又は $R_1 \sim R_4$ と同一で、 R_6 、 R_7 、 R_9 及び R_{10} は $R_1 \sim R_4$ と同一で、 R_8 はフェニル又はアルキル若しくはアルケニル置換フェニル基 (C_{6-30}) であり得る) の有機ホスフェート；

(b) カルシウム清浄剤；及び

(c) 摩擦改良剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 多量の潤滑油と(2)以下の

(a)、(b)及び(c)の性能向上添加剤の組合せの有効量とを含む動力伝達流体組成物:

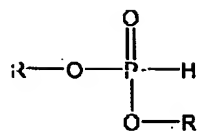
(a) $R_1-X_2-P(:X_1)(R_2X_3)-X-R_5$ (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、置換された又は未置換の、炭素原子数が1~24のアルキル、アリール、アルキルアリール又はシクロアルキルであってもよく、 X 、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、独立して、硫黄又は酸素であってもよく、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、また、炭素及び水素に加えて、置換ヘテロ原子、例えば、塩素、硫黄、酸素又は窒素を含んでいてもよく、ここで、 R_5 は、反応性オレフィンから誘導され、かつ、 $-CH_2-CHR-C(:O)O-R_6$ 、 $-CH_2-CR_7HR_8$ 又は $R_9-OC(:O)CH_2-CH-C(:O)O-R_{10}$ (式中、 R は、水素又は $R_1\sim R_4$ と同一であり、 R_6 、 R_7 、 R_9 及び R_{10} は、 $R_1\sim R_4$ と同一であり、かつ、 R_8 は、フェニル又はアルキル若しくはアルケニル置換フェニル基であり、該基は、炭素原子数が6~30である)であってもよい)の構造を有する有機ホスフェート;

(b) カルシウム清浄剤; 及び

(c) 摩擦改良剤。

【請求項2】 更に、次式:

【化1】



(式中、 R はヒドロカルビルであり、かつ、 R_1 はヒドロカルビル又は水素である)の有機ホスフィットを含む請求項1に記載の流体組成物。

【請求項3】 更に、剪断安定性粘度改良剤を含む請求項1に記載の流体組成物。

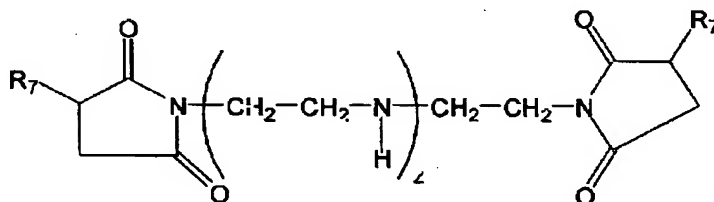
【請求項4】 有機ホスフェートが硫黄を含む請求項1~3のいずれか1項に記載の流体組成物。

【請求項5】 更に、無灰分散剤を含む請求項1~3のいずれか1項に記載の流体組成物。

【請求項6】 有機ホスフェートが、式 $(R-O)_2-P(:S)-S-CH(COOR_1)CH_2COOR_2$ (式中、 R 、 R_1 及び R_2 は $C_3\sim 8$ アルキルである)を有する請求項1に記載の流体組成物。

【請求項7】 摩擦改良剤が、次式

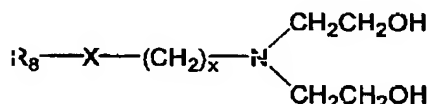
【化2】



(式中、 R_7 は $C_6\sim 30$ のアルキルであり、かつ、 $z=1\sim 10$ である)を有するスクシンイミドである請求項1~3のいずれか1項に記載の流体組成物。

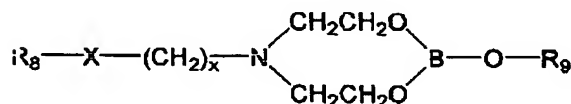
【請求項8】 摩擦改良剤が、次式

【化3】



(式中、 R_8 は $C_6\sim 28$ のアルキル基であり、 X は O 、 S 又は CH_2 であり、かつ、 $x=1\sim 6$ である)を有するエトキシル化アミン; 又は次式

【化4】



(式中、 R_8 は $C_6\sim 28$ のアルキル基であり、 R_9 は水素又はアルキル基のいずれかであり、 X は O 、 S 又は CH_2 であり、かつ、 $x=1\sim 6$ である)を有する、エトキシル化アミンとホウ素化合物との反応生成物である請求項

1~3のいずれか1項に記載の流体組成物。

【請求項9】 摩擦改良剤が、式 $RCONH_2$ (式中、 R は、炭素原子数約12~24のアルキル又はアルケニル基である)を有する第1級アミドである請求項1~3のいずれか1項に記載の流体組成物。

【請求項10】 第1級アミドがオレアミドである請求項9に記載の流体組成物。

【請求項11】 請求項1~3のいずれか1項に記載の流体組成物を含むCVT装置。

【請求項12】 以下の(a)~(c)成分を含む性能向上添加剤組成物:

(a) $R_1-X_2-P(:X_1)(R_2X_3)-X-R_5$ (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、置換された又は未置換の、炭素原子数が1~24のアルキル、アリール、アルキルアリール又はシクロアルキルであってもよく、 X 、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、独立して、硫黄又は酸素であってもよく、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、また、炭素及び水素に加えて、置換ヘテロ原子、例えば、塩素、硫黄、酸素又は窒素を含んでいてもよく、ここで、 R_5 は、反応性オレフィンから誘導され、かつ、 $-CH_2-CHR-C(:O)O-R_6$ 、 $-CH_2-CR_7HR_8$ 又は

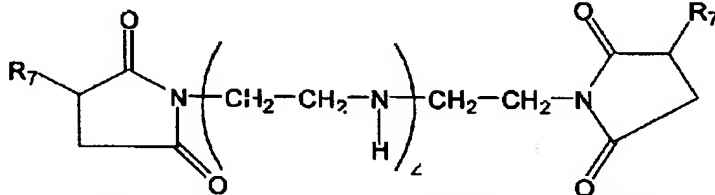
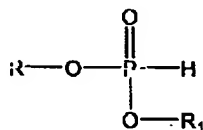
$R_9-OC(:O)CH_2-CH-C(:O)O-R_{10}$ (式中、Rは、水素又は $R_1\sim R_4$ と同一であり、 R_6 、 R_7 、 R_9 及び R_{10} は、 $R_1\sim R_4$ と同一であり、かつ、 R_8 は、フェニル又はアルキル若しくはアルケニル置換フェニル基であり、該基は、炭素原子数が6～30である)であってもよい)の構造を有する有機ホスフェート；

(b) カルシウム清浄剤；及び

(c) 摩擦改良剤。

【請求項13】 更に、次式

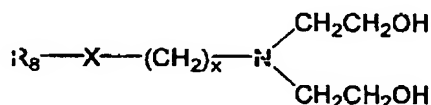
【化5】



(式中、 R_7 は $C_6\sim 30$ のアルキルであり、かつ、 $z=1\sim 10$ である)を有するスクシンイミドである請求項12～14のいずれか1項に記載の添加剤組成物。

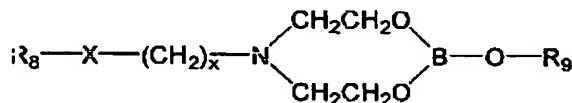
【請求項19】 摩擦改良剤が、次式

【化7】



(式中、 R_8 は $C_6\sim 28$ のアルキル基であり、XはO、S又は CH_2 であり、かつ、 $x=1\sim 6$ である)を有するエトキシル化アミン；又は次式

【化8】



(式中、 R_8 は $C_6\sim 28$ のアルキル基であり、 R_9 は水素又はアルキル基のいずれかであり、XはO、S又は CH_2 であり、かつ、 $x=1\sim 6$ である)を有する、エトキシル化アミンとホウ素化合物との反応生成物である請求項12～14のいずれか1項に記載の添加剤組成物。

【請求項20】 摩擦改良剤が、式 RCONH_2 (式中、Rは、炭素原子数約12～24のアルキル又はアルケニル基である)を有する第1級アミドである請求項12～14のいずれか1項に記載の添加剤組成物。

【請求項21】 第1級アミドがオレアミドである請求項20に記載の添加剤組成物。

(式中、Rはヒドロカルビルであり、かつ、 R_1 はヒドロカルビル又は水素である)を有する有機ホスフィットを含む請求項12に記載の添加剤組成物。

【請求項14】 更に、剪断安定性粘度改良剤を含む請求項12又は13に記載の添加剤組成物。

【請求項15】 有機ホスフェートが硫黄を含む請求項12～14のいずれか1項に記載の添加剤組成物。

【請求項16】 更に、無灰分散剤を含む請求項12～14のいずれか1項に記載の添加剤組成物。

【請求項17】 有機ホスフェートが、式 $(\text{R}-\text{O})_2-\text{P}(:\text{S})-\text{S}-\text{CH}(\text{COOR}_1)\text{CH}_2\text{COOR}_2$ (式中、R、 R_1 及び R_2 は $C_3\sim 8$ アルキルである)を有する請求項12～14のいずれか1項に記載の添加剤組成物。

【請求項18】 摩擦改良剤が、次式

【化6】

【請求項22】 請求項12～14のいずれか1項に記載の添加剤組成物20～90質量%及び希釈油を含む添加剤濃縮物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、動力伝達流体(power transmission fluid)の特性を改善するための組成物及び方法、具体的には、改良された揺れ抵抗性(anti-shudder durability)を有する動力伝達流体を得ることに関する。

【0002】

【従来の技術】乗用車及びヘビーデューティ輸送手段において使用するトランスミッションは、輸送手段技術が発達するにつれ設計がより洗練されたものとなり続けている。これらの設計の変化は、輸送手段の操作性、信頼性及び燃料経済性を改善する必要性から生じるものである。輸送手段の製造業者は、世界的に、輸送手段の保証期間を長期化させており、かつ、それらの輸送手段の所有期間中のサービスを行う。このことは、トランスミッション及びトランスミッション流体の設計が、より長期間にわたりメンテナンスなしに信頼性を持って操作できるようのものでなければならないことを意味する。その流体のケースにおいて、これは、より長いドレンインターバルを意味する。特に低温での輸送手段の操作性を改善するために、製造業者は、 -40°C での流体粘度について厳格な要件を課している。より長いドレンインターバル及びより過酷な操作条件に対処するために、製造業者は、流体酸化抵抗性についての要件を高くし、輸送

手段の総マイル数に伴う粘度変化を低くすること（改善された剪断安定性）を要求し、かつ、流体がトランスミッションにもたらす摩耗保護の程度を高くしている。輸送手段の燃料経済性を改善し、かつ、エネルギー損失を低減するために、製造業者は、連続スリッピングクラッチを、ウエットスターティングクラッチ又はトルクコンバータクラッチのいずれかとして使用する。これらのデバイスには、流体摩擦特性の非常に正確な制御が必要とされる。

【0003】トランスミッションの設計者が使用する、輸送手段の燃料経済性を全体的に改善するための方法の1つは、トルクコンバータを“ロッキング”することが可能なクラッチメカニズムをトルクコンバータに組み入れることである。“ロッキング”とは、エネルギー損失が流体クラッチにおいて生じないように、トルクコンバータの伝動節と被動節の間の相対運動を排除することを意味する。これらの“ロッキング”又は“ロックアップ”クラッチは、高速運転での損失エネルギーを捕獲するのに非常に効果的であるが；それらが低速運転時に使用されると、輸送手段の操作性が不調となり、エンジンの振動が動力伝達系路により伝達される。不調な操作性及びエンジンの振動は、運転者には許容し難い。トルクコンバータクラッチを連動させながら輸送手段を運転することができる時間の割合が高くなればなるほど、輸送手段の燃料効率がより良いものとなる。第2世代のトルクコンバータクラッチが開発され、それは、“スリッピング”又は“連続スライディング”モードで操作される。これらのデバイスには多くの名称があるが、通常は、連続スリッピングトルクコンバータクラッチと称される。これらのデバイスのロックアップクラッチとの相違点は、それらが、通常の10～100rpmの相対速度で、トルクコンバータの伝動節と被動節の間の相対運動がある程度可能である点にある。この緩やかなスリッピング速度により、スリッピングクラッチが振動ダンバのように機能するので輸送手段の性能が改善され得る。

“ロックアップ”タイプのクラッチは約50mphを超える運転速度でのみ使用可能であるのに対して、“スリッピング”タイプのクラッチは25mph程度の低速で使用可能であり、それにより、極めて多くの損失エネルギーを捕獲できる。これが、これらのデバイスが輸送手段製造業者にとって非常に魅力的である理由である。

【0004】エンジンにおけるエネルギー損失を低減する第2の方法—トランスミッションカップリングは、ウエットスターティングクラッチを使用することである。これらのウエットスターティングクラッチは、シフティングクラッチと類似するが、輸送手段の全エネルギーを取り扱うように製造される。従って、それらは、シフティングクラッチより物理的に大きなものとなる傾向にある。しかしながら、それらは、トルクコンバータクラッチと組み合わせられると、連続的にスリップして、輸送手段

の運転性及び乗り心地が全体的に改善される。動力伝達流体の摩擦抵抗性の改善は、適切なタイプの摩擦改良剤を選択することにより達成され得ることがよく知られている。しかしながら、摩擦改良剤と耐摩耗剤の組合せが、摩擦抵抗性を改善する際の最も重大な要因であることを見出した。適切な耐摩耗剤の選択が、適切な摩擦改良剤系の選択と同様に重要である。

【0005】連続スリッピングクラッチの効率のために、それらは、全てのタイプのトランスミッションに固定される。連続スリッピングトルクコンバータクラッチ及びウエットスターティングクラッチは、通常、従来のオートマチックトランスミッション、連続可変トランスミッション（CVT）、及びマニュアルトランスミッションについて使用される。連続スリッピングクラッチには、それらに対して使用される動力伝達流体について非常に厳格な摩擦要件が課される。その流体は、摩擦対速度の関係が非常に良好なものでなければならず、即ち、摩擦が、常に、速度の上昇に伴って上昇しなければならない。速度が上昇したときに摩擦が低減すると、自励振動状態が動力伝達系路内にもたらされ得る。この現象は、通常、“スティックスリップ”又は“運動摩擦振動”と称され、かつ、輸送手段において“揺れ”又は低速振動として現われる。クラッチ揺れは、運転者にとっては非常に不愉快である。振動又は揺れを伴わずに輸送手段を運転可能にする流体が、良好な“揺れ抵抗”特性を有するとされる。流体は、新しいときに摩擦対速度関係が優秀であることが必要とされるだけでなく、使用期間中、上記摩擦特性を保持していることが必要とされ、それが、トランスミッションの寿命に関連し得る。輸送手段における揺れ抵抗性能の持続は、通常、“揺れ抵抗性”と称される。それは、本発明が関連する流体摩擦性能の態様である。

【0006】流体粘度の制御は、また、液圧式オペレーティングシステムを備えるトランスミッション、例えば、従来のオートマチックトランスミッション、連続可変トランスミッション及び自動化マニュアルトランスミッションにとって重要である。重合性増粘剤の剪断又は酸化により生じる流体粘度の変化は、良好なトランスミッション操作に対して有害である。従って、重合性粘度改良剤を用いる場合、それらは剪断安定性材料であるべきである。

【0007】

【発明の内容】耐摩耗剤とカルシウム清浄剤との組合せを既知の摩擦改良剤と共に用いることにより、有意に改良された揺れ抵抗性を有する流体が生じることを見出した。これらの流体は、特に、CVT流体として使用するのに適切しており、なぜなら、それらは、CVTバリエータにおいて流体により達成されるスチール—スチール摩擦係数に悪影響を及ぼさないからである。

【0008】本発明は、（1）多量の潤滑油と（2）以

下の(a)、(b)及び(c)の性能向上添加剤の組合せの有効量とを含む動力伝達流体組成物:

(a) $R_1-X_2-P(:X_1)(R_2X_3)-X-R_5$ (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、置換された又は未置換の、炭素原子数が1~24のアルキル、アリール、アルキルアリール又はシクロアルキルであってもよく、 X 、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、独立して、硫黄又は酸素であってもよく、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、また、炭素及び水素に加えて、置換ヘテロ原子、例えば、塩素、硫黄、酸素又は窒素を含んでいてもよく、ここで、 R_5 は、反応性オレフィンから誘導され、かつ、 $-CH_2-CH(R)-C(:O)O-R_6$ 、 $-CH_2-CH(R_7)H(R_8)$ 又は $R_9-OC(:O)CH_2-CH-C(:O)O-R_{10}$ (式中、 R は、水素又は $R_1 \sim R_4$ と同一であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_{10} は、 $R_1 \sim R_4$ と同一であり、かつ、 R_8 は、フェニル又はアルキル若しくはアルケニル置換フェニル基であり、該基は、炭素原子数が6~30である)であってもよい)の構造を有する有機ホスフェート;

(b) カルシウム清浄剤; 及び

(c) 摩擦改良剤。

本発明の更なる実施態様は、本発明の流体組成物を含む連続可変トランスミッション又はオートマティクトランスミッション装置、本発明の流体組成物を用いて該装置を潤滑化する方法、及び上記(a)~(c)を含む新規な添加剤組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】スチールブッシュベルト又はチェーンドライブバリエータ及びスリッピングクラッチシステムを備える連続可変トランスミッションを潤滑化することは容易ではない。それは、高いスチールスチール摩擦を上記バリエータに与え、かつ、優秀な紙スチール摩擦をスリッピングクラッチに与えるという独特な問題を抱えている。これらの要件に加えて、その流体には、幅広い操作温度にわたりポジティブ $d\mu/dV$ を提供することが必要とされる。従って、摩擦改良剤系の選択は、幅広い温度範囲にわたり非常に正確なスチールスチール摩擦制御及び紙スチール摩擦制御が可能であるように行わなければならない。本発明において有用な潤滑油は、天然潤滑油、合成潤滑油及びそれらの混合物から誘導される。一般に、天然及び合成潤滑油の双方が、それぞれ、約1~約100 mm^2/s (cSt)の100℃での動粘度を有するが、典型的な用途では、潤滑油又は潤滑油混合物が、約2~約8 mm^2/s (cSt)の100℃での動粘度を有することが必要とされる。

【0010】天然潤滑油としては、動物油、植物油(例えばヒマシ油及びラード油)、石油、鉱油、及び石炭又は頁岩から誘導される油が挙げられる。好ましい天然潤滑油は鉱油である。適切な鉱油には、通常の鉱油ベース

ストックの全てが含まれる。これらのものとしては、化学構造がナフテン系又はパラフィン系の油が挙げられる。オイルは、従来の方法により、酸、アルカリ及びクレー又は他の試薬、例えば塩化アルミニウムを用いて精製され、又は、それらは、例えば、溶剤、例えばフェノール、二酸化硫黄、フルフラール、ジクロロジエチルエーテルなどを用いる溶剤抽出により生成される抽出オイルであってもよい。それらは、水素処理又は水添処理、冷却又は触媒脱ろう方法による脱ろう処理、又は水素化分解処理に付することができる。鉱油は、天然源から生成することができ、又は異性化ワックス材料又は他の精製工程の残留物を含んでいてもよい。典型的には、鉱油は、2.0~8.0 mm^2/s (cSt)の100℃での動粘度を有するであろう。好ましい鉱油は、2~6 mm^2/s (cSt)の100℃での動粘度を有し、及び最も好ましいものは、3~5 mm^2/s (cSt)の100℃での動粘度を有するものである。

【0011】合成潤滑油としては、炭化水素油及びハロ置換炭化水素油、例えばオリゴマー化、ポリマー化、及び共重合体化オレフィン[例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン、イソブチレンコポリマー、塩素化ポリアクトン(polyactene)、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)及びそれらの混合物]、アルキルベンゼン[例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼンなど]、ポリフェニル[例えば、ビフェニル、テルフェニル、アルキル化ポリフェニルなど]、及びアルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化ジフェニルスルフィド、及びそれらの誘導体、類縁体、及び同族体などが挙げられる。このクラスの合成油の好ましいオイルは、 α オレフィンのオリゴマー、特に1-デセンのオリゴマーである。

【0012】合成潤滑油としては、また、アルキレンオキシドポリマー、その共重合体、コポリマー及びそれらの誘導体が挙げられ、そこでは、末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化などにより修飾されている。このクラスの潤滑油としては、次のものが例示される: エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの重合により製造されるポリオキシアルキレンポリマー; これらのポリオキシアルキレンポリマーのアルキル及びアリールエーテル(例えば、平均分子量が1000のメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量が1000~1500のポリプロピレングリコールのジフェニルエーテル); 及びそれらのモノ-及びポリ-カルボン酸エステル(例えば、テトラエチレングリコールの酢酸エステル、混合 C_3 -脂肪酸エステル及び C_{12} オキソ酸ジエステル)。

【0013】他の適切なクラスの合成潤滑油は、ジカルボン酸(フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリ

ン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸など)と種々のアルコール(ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコールなど)のエステルを含む。これらのエステルの具体例としては、ジブチルアジベート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-n-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソデシルアゼレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジエイコシルセバケート、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、及び1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコール及び2モルの2-エチルヘキサン酸を反応させることにより形成される複合体エステルなどが挙げられる。このクラスの合成油からの好ましいタイプのオイルは、 C_{4-12} アルコールのアジベートである。

【0014】合成潤滑油として有用なエステルとしては、また、 C_{5-12} モノカルボン酸と、ポリオール及びポリオールエーテル、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールとから製造されるものなどが挙げられる。シリコンベースのオイル(例えば、ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ又はポリアリーロキシシロキサンオイル及びシリケートオイル)は、他の有用なクラスの合成潤滑油を含む。これらのオイルとしては、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(4-メチル-2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(p-tert-ブチルフェニル)シリケート、ヘキサ(4-メチル-2-ペンタキシ)-ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン及びポリ(メチルフェニル)シロキサンなどが挙げられる。他の合成潤滑油としては、リン含有酸の液体エステル(例えば、トリクレジルホスフェート、トリオクチルホスフェート、及びデシルホスホン酸のジエチルエステル)、重合性テトラヒドロフラン、ポリ- α -オレフィンなどが挙げられる。

【0015】潤滑油は、精製、再精製油、又はそれらの混合物から誘導することができる。未精製油は、天然源又は合成源(例えば石炭、頁岩又はタールサンドビチューメン)から直接的に、更なる精製又は処理なしに得ることができる。未精製油の例としては、レトルト操作により直接得ることができるシェール油、蒸留により直接得ることができる石油、エステル化工程により直接得ることができるエステルオイルが挙げられ、その各々は、その後、更なる処理なしに使用される。精製油は、未精製油と同様であるが、但し、精製油は、1又は2以上の精製工程において処理されて、1又は2以上の特性が改

善されている。適切な精製技術としては、蒸留、水素処理、脱ろう、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過及びパーコレーションが挙げられ、それらの全てが当該技術分野において知られている。再精製油は、使用済み油を、精製油を得る際と同様の方法において処理することにより得ることができる。これらの再精製油は、また、再生又は再処理オイルとして知られており、多くの場合、使用済み添加剤及び油分解生成物の除去用技術により更に処理される。

【0016】本発明の添加剤系は、以下の構造を有する有機ホスフェートを含む： $R_1-X_2-P(:X_1)(R_2X_3)-X-R_5$ (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、置換された又は未置換の、炭素原子数が1~24のアルキル、アリール、アルキルアリール又はシクロアルキルであってもよく、 X 、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、独立して、硫黄又は酸素であってもよく、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、また、炭素及び水素に加えて、置換ヘテロ原子、例えば、塩素、硫黄、酸素又は窒素を含んでいてもよく、ここで、 R_5 は、反応性オレフィンから誘導され、かつ、 $-CH_2-CH(R)-C(:O)O-R_6$ 、 $-CH_2-C(R_7)HR_8$ 又は $R_9-OC(:O)CH_2-CH-C(:O)O-R_{10}$ (式中、 R は、水素又は $R_1\sim R_4$ と同一であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_{10} は、 $R_1\sim R_4$ と同一であり、かつ、 R_9 は、フェニル又はアルキル若しくはアルケニル置換フェニル基であり、該基は、炭素原子数が6~30である)であってもよい)。

【0017】本発明は、前述のホスフェートを、中性又は過塩基化カルシウム清浄剤添加剤及び摩擦改良剤と組み合わせて使用することにより、優秀な揺れ抵抗性及びスチール-スチール摩擦特性を示す流体が提供されるとの知見に基づく。アルコール又はチオールと、リン無水物、例えば P_2O_5 、 P_2S_5 、 P_4S_{10} との反応により生成されるホスフェートが優秀な耐摩耗剤であることがよく知られている。しかしながら、それらの使用は、それらの非常に高い酸性のために制限されている。これらの材料の酸性を低くし、それによりそれらの有用性を高めるための2つの方法が知られている。第1の方法は、酸性-OH又は-SH基をアミンを用いて中和することである。通常第1級及び第2級アミンが、このために使用される。例えば、米国特許第3,197,405号明細書を参照されたい。この方法には、生成される塩が使用中に解離し得ること及びホスフェート性能の腐食性状が回復し得ることの問題点がある。第2の方法は、酸性-SH又は-OH基を活性化二重結合含有材料と反応させることである。あるタイプの活性化二重結合含有材料はエステルである。適切なエステルの例は、アクリレートエステル、例えばエチルアクリレート又はエチルメタクリレート；マレイン酸又はフマル酸エステル、例えばジブチルマレエート又はイソプロピルマレエートである。第2のタイプの活性化二重結合含有材料は、活性化エチレン系

材料（ビニルとしても知られる）、例えばスチレン又は α メチルスチレンである。

【0018】そのような材料の例は、式 $(R-O)_2-P(:S)-S-CH_2CH_2(COOR_1)$ （式中、 R は C_3H_7 （イソプロパノールから誘導される）であり、かつ、 R_1 は C_{2-5} である）を有するCiba-Geigy製Irgalube 63；式 $(R-O)_2-P(:S)-S-CH(COOR_1)CH_2COOR_2$ （式中、 R 、 R_1 及び R_2 は、独立して、 C_3 から C_8 で変動する）を有するR. T. Vanderbilt Co.製Vanlube 7611M；及び式 $(R-O)_2-P(:S)-S-CH_2CH_2-R_3$ （式中、 R は C_9 アルキルフェニル（ノニルフェノールから誘導される）であり、 R_3 はフェニルである）を有するInfineum T9450である。任意の有効量のホスフェート材料を使用することができる。しかしながら、最終潤滑剤中におけるホスフェート濃度は、通常、0.01～10質量%であろう。好ましい量は、0.05～5.0%であり、最も好ましい量は、0.1～1%であろう。

【0019】本発明の組成物の第2添加剤成分を含むカルシウム含有清浄剤は、以下の酸性物質1又は2以上の油性中性又は過塩基化カルシウム塩（又はそれらの混合物）であってもよい：（1）スルホン酸、（2）カルボン酸、（3）サリチル酸、（4）アルキルフェノール及び（5）硫化アルキルフェノール。油性中性金属含有清浄剤は、清浄剤中に存在する酸性基の量に関して化学量論的に等量の金属を含む清浄剤である。従って、一般に、中性清浄剤は、それらの過塩基化相当物と比較して塩基性が低いであろう。そのような清浄剤を形成するために利用される酸性材料としては、カルボン酸、サリチル酸、アルキルフェノール、スルホン酸、硫化アルキルフェノールなどが挙げられる。

【0020】金属清浄剤に関連する用語“過塩基化”は、有機基より化学量論的に多量の金属が存在する金属塩を意味するために使用する。過塩基化塩を製造するために通常用いられる方法には、酸の鉱油溶液を、化学量論的に過剰な金属中和剤、例えば金属オキシド、ヒドロキシド、カーボネート、ピカーボネート又はスルフィドと共に、約50℃で加熱すること、及び得られた生成物をろ過することが包含される。中和工程において“プロモーター”を用いて、過剰量の金属の導入を助長させることが知られている。プロモーターとして有用な化合物の例としては、フェノール系物質、例えばフェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、硫化アルキルフェノール、及びホルムアルデヒドとフェノール系物質との縮合生成物；アルコール、例えばメタノール、2-プロパノール、オクタノール、セロソルブアルコール、カルビトールアルコール、エチレングリコール、ステアリルアルコール及びシクロヘキシルアルコール；及びアミン、例えばアニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェニル- β -ナフチルアミン及

びドデシルアミンが挙げられる。塩基性塩を製造するために特に効果的な方法は、酸を、過剰の塩基性アルカリ土類金属中和剤及び少なくとも1つのアルコールプロモーターと混合すること、及びその混合物を高温、例えば60～200℃で炭酸塩化することが含まれる。過塩基化清浄剤は、典型的には、150又はそれより高い、例えば250～450のTBN（全塩基価、ASTM D-2896）を有する。

【0021】適切な金属含有清浄剤の例としては、カルシウムフェナート、硫化カルシウムフェナート（その中において、各芳香族基は、炭化水素溶解性を付与する脂肪族基を1又は2以上有する）；カルシウムスルホネート（その中において、各スルホン酸基は、通常、炭化水素溶解性を付与する脂肪族置換基を順に1又は2以上含む芳香族核に結合される）；カルシウムサリチレート（その中において、芳香族基は、通常、炭化水素溶解性を付与する脂肪族置換基1又は2以上により置換されている）、加水分解されたホスホ硫化オレフィン（炭素原子数10～2000）の塩又は加水分解されたホスホ硫化アルコール及び／又は脂肪族置換フェノール化合物（炭素原子数10～2000）の塩；脂肪族カルボン酸及び脂肪族置換脂環式カルボン酸のカルシウム塩；及び他の多くの油性有機酸塩が挙げられるが、これらに制限される訳ではない。2又は3以上の異なるアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の中性又は過塩基化塩の混合物を使用してもよい。同様に、2又は3以上の異なる酸の混合物の中性及び／又は過塩基化塩（例えば、1又は2以上の過塩基化カルシウムフェナートと1又は2以上の過塩基化カルシウムスルホネート）を使用してもよい。

【0022】よく知られているように、過塩基化金属清浄剤は、一般に、過塩基化量の無機塩基を含み、おそらくミクロ分散体又はコロイド系の形態にあると認識される。従って、金属清浄剤に用いられている用語“油性”は、無機塩基が存在する金属清浄剤を包含することを意図しており、それは、必ずしも、その用語の厳格な意味における完全又は精密な油性という訳ではなく、そのような清浄剤はベースオイル中に混合されたときに、該オイル中に十分及び全体的に溶解されたかのような挙動を示すことを含む。油性の中性及び過塩基化金属清浄剤及びアルカリ土類金属含有清浄剤の製造方法は、当該技術分野においてよく知られており、特許文献中に広範に報告されている。例えば、米国特許第2,001,108、2,081,075、2,095,538、2,144,078、2,163,622、2,270,183、2,292,205、2,335,017、2,399,877、2,416,281、2,451,345、2,451,346、2,485,861、2,501,731、2,501,732、2,585,520、2,671,758、2,616,904、2,616,905、2,616,906、2,616,911、2,616,924、2,616,925、2,617,049、2,695,910、3,178,368、3,367,867、3,496,105、3,629,109、3,865,737、3,907,691、4,100,085、

4,129,589、4,137,184、4,184,740、4,212,752、4,617,135、4,647,387、4,880,550号明細書を参照されたい。

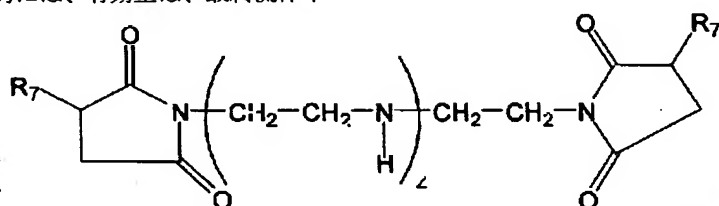
【0023】本発明において使用する金属清浄剤は、希望なら、油溶性ボレート(boronate)化中性及び／又は過塩基化アルカリ又はアルカリ土類金属含有清浄剤であってもよい。ボレート化金属清浄剤の製造方法は、例えば、米国特許第3,480,548、3,679,584、3,829,381、3,909,691、4,965,003、4,965,004号明細書に記載されている。本発明での使用に好ましいカルシウム清浄剤は、過塩基化カルシウムスルホネート及びフェナート及び過塩基化硫化カルシウムフェナートである。任意の有効量のカルシウム過塩基化清浄剤を用いて、本発明の利益を得ることができるが、典型的には、有効量は、最終流体中

において0.01～5.0質量%であろう。好ましくは、流体中における処理割合は、0.05～3.0質量%であり、及び最も好ましくは0.1～1.0質量%である。本発明の組成物は、また、1又は2以上の摩擦改良剤を含み、それは、典型的には、0.01～10質量%、好ましくは約0.1～5.0質量%の量で存在する。

【0024】本発明の流体組成物中に存在する摩擦改良剤は、好ましくは、以下の構造ⅠⅠを有するスクシンイミド化合物である：

構造ⅠⅠ

【化9】

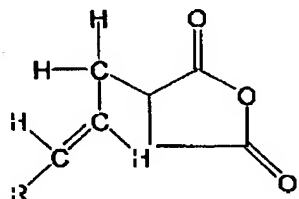


(式中、R₇は、C₆₋₃₀アルキルであり、かつ、z=1～10)。

【0025】構造ⅠⅠを有する摩擦改良剤を形成するためのアルケニルコハク酸無水物出発材料は2種のタイプのいずれのものであってもよい。2種のタイプは、アルキル側鎖のコハク酸基に対する結合の点で異なる。第1のタイプでは、アルキル基が、出発オレフィンの第1級炭素を介して結合し、従って、コハク酸基に隣接する炭素原子が第2級炭素原子である。第2のタイプでは、結合が、出発オレフィンにおける第2級炭素原子を介してなされており、これらの材料は、従って、分枝した又は異性化した側鎖を有する。従って、コハク酸基に隣接する炭素原子は、必然的に、第3級炭素原子である。第2級炭素原子を介する結合を有する、構造ⅠⅠⅠのように示される、第1タイプのアルケニルコハク酸無水物は、単に、αオレフィン、即ち、末端不飽和オレフィンを、無水マレイン酸と共に加熱することにより製造される。これらの材料の例としては、n-デセニルコハク酸無水物、テトラデセニルコハク酸無水物、n-オクタデセニルコハク酸無水物、テトラプロベニルコハク酸無水物などが挙げられる。

【0026】構造ⅠⅠⅠ

【化10】



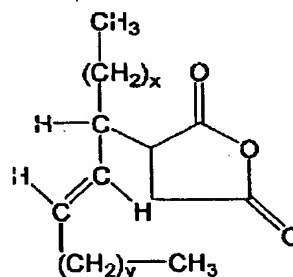
(式中、RはC₃₋₂₇アルキルである)。

【0027】第3級炭素原子を介する結合を有する、第

2タイプのアルケニルコハク酸無水物は、内部不飽和オレフィン及び無水マレイン酸から製造される。内部オレフィンとは、末端不飽和でないオレフィンであり、従って、H₂C=CH-基を含まない。これらの内部オレフィンは、それ自体、反応混合物中に導入することができ、又はそれらは、現場で、αオレフィンを高温での異性化触媒に付することにより製造することができる。そのような材料の製造方法は、米国特許第3,382,172号明細書に記載されている。異性化アルケニル置換コハク酸無水物は、以下の構造ⅠⅣを有する化合物である：

構造ⅠⅣ

【化11】



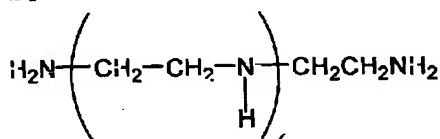
(式中、x及びyは、独立した整数であり、それらの合計が1～30である)。

【0028】好ましいコハク酸無水物は、酸性触媒を用いて線状αオレフィンを異性化し、次いで無水マレイン酸と反応させることにより製造される。好ましいαオレフィンは、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン及びそれらの混合物である。記載の生成物は、また、同一の炭素原子数8～20を有する内部オレフィンから製造することができる。本発明に好ま

しい材料は、1-テトラデセン ($x+y=9$)、1-ヘキサデセン ($x+y=11$) 及び1-オクタデセン ($x+y=13$) 又はそれらの混合物である。アルケニルコハク酸無水物は、その後、更に、以下の構造Vを有するポリアミンと反応させる：

構造V

【化12】



(式中、 z は、1~10の整数であり、好ましくは1~3である)。

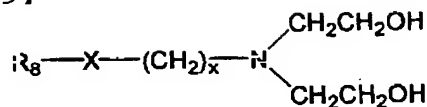
【0029】本発明の好ましいスクシンイミド摩擦改良剤は、異性化アルケニルコハク酸無水物を、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン又はそれらの混合物と反応させることにより生成される化合物である。最も好ましい生成物は、テトラエチレンペンタミンを用いて製造される。アルケニルコハク酸無水物は、典型的には、アミンとの反応を、2:1のモル比で行って、両方の第1級アミンをスクシンイミドに変換する。場合により、わずかに過剰の異性化アルケニルコハク酸無水物を使用して、全ての第1級アミンが反応することを確実なものとする。反応生成物は、構造I Iを有する化合物である。2種のタイプのスクシンイミド摩擦改良剤を、別々に、又は組み合わせて用いることができる。構造I Iのジスクシンイミドは、当該技術分野において既知の技術数種により後処理又は更なる処理を施すことができる。これらの技術としては、ボレート化、マレエート化、無機酸、例えばリン酸、亜リン酸、硫酸での酸処理を挙げられることができるが、これらに制限される訳ではない。これらの方法は、例えば、米国特許第3,254,025、3,502,677、4,686,054及び4,857,214号明細書に記載されている。

【0030】他の有用なスクシンイミド誘導体改良剤は、構造I I、I I I及びI Vのアルキル基がハロゲン化されて、それらの飽和アルキル類縁体を形成したものである。オレフィン及び無水マレイン酸の縮合生成物の飽和は、アミンとの反応前又は後に達成することができる。これらの構造I I、I I I及びI Vの飽和形態は、先に記載したように、後処理することができる。任意の有効量の構造I Iの化合物及びその誘導体を使用して、本発明の利益を得ることができるが、典型的には、これらの有効量は、最終流体組成物の0.01~10質量%、好ましくは0.05~7質量%、及び最も好ましくは0.1~5質量%であろう。

【0031】エトキシ化アミン摩擦改良剤が、また、本発明のCVT流体中において有用であり、これらは、以下の構造V Iを有する化合物である：

構造V I

【化13】



(式中、 R_8 は、 C_{6-28} アルキル基であり、 X は O 、 S 又は CH_2 であり、かつ、 $x=1\sim6$ である)。

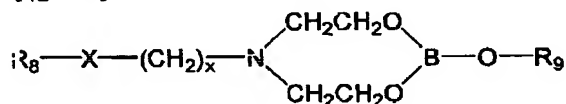
【0032】アルコキシ化アミンは、本発明において有用な、特に適切なタイプの摩擦改良剤である。好ましいアミン化合物は、総炭素原子数が約18~30である。特に好ましい実施態様においては、このタイプの摩擦改良剤は、構造V I (式中、 X は酸素であり、 R_8 は総炭素原子数が18であり、かつ、 $x=3$ である)により特徴付けられる。 X が酸素であり、 x が1である場合、アミン化合物の製造は、例えば、多工程方法によるものであり、そこでは、アルカノールを、最初に、触媒の存在下において、不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリルと反応させて、エーテルニトリル中間体を形成する。その中間体を、その後、好ましくは従来の水素化触媒、例えば白金黒又はランネーニッケルの存在下において水素化して、エーテルアミンを形成する。そのエーテルアミンを、その後、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドと、アルカリ性触媒の存在下において、従来の方法により、約90~150℃の温度で反応させる。

【0033】 X が酸素であり、かつ、 x が1である場合のアミン化合物を製造するための他の方法は、脂肪酸を、アンモニア又はアルカノールアミン、例えばエタノールアミンと反応させて、中間体を形成することであるが、その中間体は、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応により更にオキシアルキル化することができる。このタイプの方法は、例えば、米国特許第4,201,684号明細書に記載されている。 X が硫黄であり、かつ、 x が1である場合には、アミン摩擦改良剤化合物の製造は、例えば、長鎖 α -オレフィンとヒドロキシアルキルメルカプタン、例えば α -ヒドロキシエチルメルカプタンとの間に従来の遊離基反応を作用させて、長鎖アルキルヒドロキシアルキルスルフィドを形成することにより行うことができる。長鎖アルキルヒドロキシアルキルスルフィドを、その後、塩化チオニルと、低温で混合し、次いで、約40℃に加熱して、長鎖アルキルクロロアルキルスルフィドを形成する。長鎖アルキルクロロアルキルスルフィドを、その後、ジアルカノールアミン、例えばジエタノールアミンと、及び所望なら、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドと、アルカリ性触媒の存在下において、100℃付近の温度で反応させて、所望のアミン化合物を形成する。このタイプの方法は、当該技術分野において知られており、例えば、米国特許第3,705,139号明細書に記載されている。

【0034】Xが酸素であり、かつ、xが1であるケースでは、アミン摩擦改良剤が当該技術分野においてよく知られており、例えば、米国特許第3,186,946、4,170,560、4,231,883、4,409,000及び3,711,406号明細書に記載されている。適切なアミン化合物の例としては以下のものが挙げられるが、これらに制限される訳ではない：N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-n-ドデシルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-1-メチルトリデセニルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-ヘキサデシルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-オクタデシルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-オクタデセニルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-オレイルアミン；N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(ヒドロキシエトキシエチル)-n-ドデシルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-n-ドデシルオキシエチルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-ドデシルチオエチルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-ドデシルチオプロピルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-ヘキサデシルオキシプロピルアミン；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-ヘキサデシルチオプロピルアミン；N-2-ヒドロキシエチル,N-(N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチルアミン)-オクタデシルアミン；及びN-2-ヒドロキシエチル,N-(N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチルアミン)-ステアリルアミン。

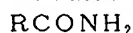
【0035】最も好ましい添加剤は、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-ヘキサデシルオキシプロピルアミンであり、これは、Tomah Chemical Co.から名称E-22-S-2の下に販売されている。アミン化合物は、それ自体で使用する事もできるが、それらは、また、ホウ素化合物、例えば酸化ホウ素(boric oxide)、ホウ素ハロゲン化物、メタボレート、ホウ酸、又はモノ-、ジ-及びトリ-アルキルボレートとの付加又は反応生成物の形態で使用することができる。そのような付加物又は誘導体は、例えば、以下の構造式により表すことができる：

【化14】



(式中、 R_8 、X及びxは、構造VIについて先に定義したものと同一であり、 R_9 は、水素又はアルキル基のいずれかである)。

【0036】これらのエトキシル化アミン摩擦改良剤は、組成物の0.01~1.0質量%、好ましくは0.05~0.75質量%、最も好ましくは0.1~0.5質量%の量で存在していてもよい。本発明の流体組成物に有用な他の摩擦改良剤は、以下の構造により表される、長鎖カルボン酸を有する第1級アミドである：



(式中、Rは、好ましくは、炭素原子数約12~24の

アルケニル又はアルキル基であり、最も好ましくは、 C_{17} アルケニル基である)。好ましい第1級アミドはオレアミドである。オレアミドは、好ましくは、十分な配合油組成物の質量%をベースとして、約0.001~0.50質量%の量で存在し、最も好ましくは、0.1質量%の量で存在する。

【0037】当該技術分野において既知の他の添加剤を、本発明の動力伝達流体組成物に添加してもよい。これらの添加剤としては、無灰分散剤、耐摩耗剤、例えば有機ホスフェート、腐食抑制剤、金属清浄剤、極圧剤、粘度改良剤、シール膨潤剤、流動点降下剤、消泡剤などが挙げられる。そのような添加剤は、例えば、"Lubricant Additives" by C. V. Smalheer and R. Kennedy Smith, 1967, pp. 1-11及び米国特許第4,105,571号明細書に開示されている。本発明における使用に適切な無灰分散剤としては、ヒドロカルビルスクシンイミド、ヒドロカルビルスクシンアミド、ヒドロカルビル置換コハク酸の混合エステル/アミド、ヒドロカルビル置換コハク酸のヒドロキシエステル、及びヒドロカルビル置換フェノール、ホルムアルデヒド及びポリアミンのマンニヒ縮合生成物が挙げられる。また、ポリアミン及びヒドロカルビル置換フェニル酸の縮合生成物も有用である。また、これらの分散剤の混合物を用いてもよい。

【0038】塩基性窒素含有無灰分散剤が、よく知られた潤滑油添加剤であり、それらの製造方法は、特許文献中に広範に記載されている。例えば、ヒドロカルビル置換スクシンイミド及びスクシンアミド及びそれらの製造方法は、例えば、米国特許第3,018,247、3,018,250、3,018,291、3,361,673及び4,234,435号明細書に記載されている。ヒドロカルビル置換コハク酸の混合エステルアミドは、例えば、米国特許第3,576,743、4,234,435及び4,873,009号明細書に記載されている。ヒドロカルビル置換フェノール、ホルムアルデヒド及びポリアミンの縮合生成物であるマンニヒ分散剤は、例えば、米国特許第3,368,972、3,413,347、3,539,633、3,697,574、3,725,277、3,725,480、3,726,882、3,798,247、3,803,039、3,985,802、4,231,759及び4,142,980号明細書に記載されている。アミン分散剤、及び高分子脂肪族又は脂環式ハロゲン化物及びアミンからのそれらの製造方法は、例えば、米国特許第3,275,554、3,438,757、3,454,555及び3,565,804号明細書に記載されている。

【0039】好ましい分散剤は、アルケニルスクシンイミド及びスクシンアミドである。スクシンイミド又はスクシンアミド分散剤は、塩基性窒素及び更なる1又は2以上のヒドロキシル基を含むアミンから形成することができる。通常、アミンは、ポリアミン、例えばポリアルキレンポリアミン、ヒドロキシ置換ポリアミン及びポリオキシアルキレンポリアミンである。ポリアルキレンポリアミンの例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタ

エチレンヘキサミンが挙げられる。分子あたりの平均窒素原子数が約5～7の低コストポリ(エチレンアミン)(PAM)が、“ポリアミンH”、“ポリアミン400”及び“ダウポリアミンE-100”などの商品名の下に商業的に入手可能である。ヒドロキシ置換アミンとしては、N-ヒドロキシアシルアルキレンポリアミン、例えばN-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、及びN-ヒドロキシアシルアルキル化アルキレンジアミン(米国特許第4,873,009号明細書に記載されたタイプのもの)が挙げられる。ポリオキシアシルアルキレンポリアミンとしては、典型的に、平均分子量が200～2500のポリオキシアセチレン及びポリオキシアロピレンジアミン及びトリアミンが挙げられる。このタイプの生成物は、商標Jeffamineの下に入手可能である。

【0040】アミンは、選択されたヒドロカルビル置換ジカルボン酸材料、例えばアルキレンコハク酸無水物と容易に反応するが、これは、該ヒドロカルビル置換ジカルボン酸材料を5～95質量%含む溶液を、約100～250℃、好ましくは125～175℃で、一般には1～10時間、例えば2～6時間、所望量の水が除去されるまで加熱することによる。加熱は、好ましくは、アミド及び塩よりむしろイミド又はイミドとアミドの混合物が形成されるように行う。ヒドロカルビル置換ジカルボン酸材料のアミン及び本件明細書に記載の他の求核反応体の当量に対する反応比は、形成される結合のタイプ及び反応体によって大きく変動し得る。一般に、0.1～1.0、好ましくは約0.2～0.6、例えば0.4～0.6当量のジカルボン酸単位含量(例えば置換コハク酸無水物含量)が、求核反応体、例えばアミンの反応性当量あたりに使用される。例えば、約0.8モルのペンタミン(2つの第1級アミノ基及び5つの反応性当量の窒素を分子あたりに有する)を、好ましくは、使用して、ポリオレフィン及び無水マレイン酸(官能価1.6)の反応により誘導される組成物を、アミド及びイミドの混合物へと転化し；即ち、好ましくは、ペンタミンを、アミンの反応性窒素当量あたりで約0.4当量(即ち、1.6を(0.8×5)で割った当量)の無水コハク酸単位を提供するのに十分な量で使用する。

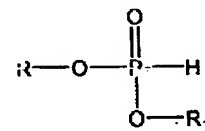
【0041】ボロネート化剤で処理されたアルケニルスクシンイミドが、また、本発明の組成物中における使用に適しており、なぜなら、フルオロ-エラストマー及び珪素含有エラストマーなどの物質から製造されるエラストマー系シールに対するそれらの適合性がより一層高いからである。分散剤は、当該技術分野における当業者に知られている多くの試薬で後処理することができる(例えば、米国特許第3,254,025、3,502,677及び4,857,214号明細書参照)。好ましい無灰分散剤は、ポリイソブテニルコハク酸無水物及びアルキレンポリアミン、例えばトリエチレンテトラミン又はテトラエチレンペンタミン

から形成されるポリイソブテニルスクシンイミドであり、ここで、ポリイソブテニル置換基は、数平均分子量が700～1200(好ましくは900～1100)のポリイソブテンから誘導される。広範なアルケニルスクシンイミドのうちからある種の分散剤を選択することにより、改良された摩擦特性を有する流体が得られることを見出した。本発明において最も好ましい分散剤は、ポリイソブテン置換基が、約950原子質量単位の分子量を有し、塩基性窒素含有成分がポリアミン(PAM)であり、かつ、分散剤がボロネート化剤で後処理されたものである。

【0042】本発明の無灰分散剤は、任意の有効量で使用する事ができる。しかしながら、それらは、典型的には、最終潤滑剤中において約0.1～10.0質量%、好ましくは約0.5～7.0質量%、及び最も好ましくは約2.0～約5.0質量%で使用する。本発明の添加剤系において他の好ましい成分は、油性有機ホスフィット耐摩耗剤である。本発明において有用な有機ホスフィットは、一般構造Iを有するモノ-及びジ-ヒドロカルビルホスフィットであり、構造Iは以下のように表される：

構造I

【化15】



(式中、Rは、ヒドロカルビルであり、R₁は、ヒドロカルビル又は水素であり；好ましくは、R又はR₁が、チオエーテル(CH₂-S-CH₂)基を含む)。

【0043】本件明細書において使用する用語“ヒドロカルビル”は、分子の残部に直接結合する炭素原子を有し、かつ、主に炭化水素特性を有する基を示す。そのような基の例としては、以下のものが挙げられる：(1)炭化水素基：即ち、脂肪族基、脂環式基(例えばシクロアルキル又はシクロアルケニル)、芳香族基、アルカリール基など、及び分子の他の部分を介して環が形成される環状基；(2)置換炭化水素基：即ち、基の主な炭化水素特性を変更しない非炭化水素置換基を含む基(当該技術分野における当業者は、適切な基に気づくであろうが、例として、ハロ、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、アルコキシ、アシルなどが挙げられる)；(3)ヘテロ基：即ち、基の主な炭化水素特性を保持しつつ、他の方法で炭素原子からなる鎖又は環中に炭素原子以外の原子を含む基(適切なヘテロ原子は当該技術分野における当業者に明らかであろうが、例えば、窒素、酸素及び硫黄が挙げられる)。

【0044】構造Iにおいて、R又はR₁がアルキルである場合、アルキル基は、C₄₋₂₀、好ましくはC₆₋₁₈、

最も好ましくは C_{8-16} である。そのような基は、当該技術分野における当業者に知られている。その例としては、メチル、エチル、オクチル、デシル、オクタデシル、シクロヘキシル及びフェニルなどが挙げられる。R又は R_1 は、また、独立して変動し得る。記載したとおり、R及び R_1 は、アルキル又はアラルキルであってもよく、線状であっても分枝状であってもよく、アリール基はフェニル又は置換フェニルであってもよい。R及び R_1 基は、飽和であっても不飽和であってもよく、それらは、ヘテロ原子、例えばS、N又はOを含んでいてもよい。好ましい材料は、ジアルキルホスフィット（構造I）である。R及び R_1 基は、好ましくは、1つの硫黄原子を含む C_{4-18} 線状アルキル基である。最も好ましいものは、デシル、ウンデシル、3-チアウンデシル、ペンタデシル及び3-チアペンタデシルである。構造Iのホスフィットは、独立して又は混合物として使用することができる。

【0045】本発明の好ましい実施態様は、米国特許第5,185,090及び5,242,612号明細書に記載された混合アルキルホスフィットの使用である。任意の有効量の有機ホスフィットを使用して、本発明の利益を得ることができるが、典型的には、これらの有効量は、最終流体組成物中において0.01~5.0質量%であろう。好ましくは、流体組成物中における処理割合は、0.2~3.0%であろうが、最も好ましくは0.3~1.0%である。本発明の添加剤系における他の好ましい成分は、剪断安定性粘度改良剤である。粘度改良剤は、低温で濃さ(thicken)が最小となるが、高温では潤滑剤を濃くするために用いられる油溶性ポリマーである。適切な粘度改良剤としては、ヒドロカルビルポリマー及びポリエステルが挙げられる。適切なヒドロカルビルポリマーの例としては、 α オレフィン及び内部オレフィンの双方を含む、 C_{2-30} 、例えば C_{2-8} のオレフィンのモノマー2又は3以上を含むコポリマー及びホモポリマーが挙げられ、それは、直鎖又は分枝鎖の、脂肪族、芳香族、アルキル芳香族、脂環式であってもよい。多くのケースにおいて、粘度改良剤は、エチレンと C_{3-30} オレフィンのコポリマーであろうが、特に好ましいものは、エチレン及びプロピレンのコポリマーである。他のポリマー、例えばポリイソブチレン、 C_6 及び高級 α オレフィンのホモポリマー及びコポリマー、ポリプロピレン、スチレン及び、例えばイソブレン及び/又はブタジエンの水素化ポリマー及びコポリマーを使用してもよい。

【0046】好ましい粘度改良剤はポリエステルであり、最も好ましいものは、エチレン系不飽和 C_{3-8} モノ及びジカルボン酸、例えばメタクリル酸及びアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などのポリエステルである。使用可能な不飽和エステルの例としては、炭素原子を少なくとも1個、好ましくは12~20個有する脂肪族飽和モノアルコールのエステル、例えば

デシラクリレート、ラウリルメタクリレート、セチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート及びそれらの混合物が挙げられる。他のエステルとしては、 C_{2-22} 脂肪又はモノカルボン酸のビニルアルコールエステルが挙げられ、好ましくは飽和であり、例えばビニルアセテート、ビニルラウレート、ビニルパルミテート、ビニルステアレート、ビニルオレエート及びそれらの混合物が挙げられる。ジアルキルホスフィット及びビニルアセテートのコポリマーなどの不飽和酸エステル及びビニルアルコールエステルのコポリマーを使用してもよい。

【0047】エステルは、更に他の不飽和モノマー、例えばオレフィン、例えば、不飽和エステルのモルあたり、又は、その後にエステル化される不飽和酸又は無水物のモルあたり、0.2~5モルの C_{2-20} 脂肪族又は芳香族オレフィンを用いて共重合することができる。例えば、スチレンと、アルコール及びアミンでエステル化された無水マレイン酸とのコポリマーが、例えば、米国特許第3,702,300号明細書に記載されている。そのようなエステルポリマーは、重合性不飽和窒素含有モノマーでグラフト化又はエステル共重合して、粘度改良剤に分散性を付与することができる。分散性を付与するのに適する不飽和窒素含有モノマーの例としては、炭素原子数が4~20のもの、例えばアミノ置換オレフィン、p-(β -ジエチルアミノエチル)スチレン；重合性エチレン系不飽和置換基を有する、塩基性窒素含有ヘテロ環、例えばビニルピリジン及びビニルアルキルピリジン、例えば2-ビニル-5-エチルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、4-メチル-2-ビニルピリジン、4-エチル-2-ビニルピリジン、2-ブチル-5-ビニルピリジンなどが挙げられる。N-ビニルラクタム、例えばN-ビニルピロリドン又はN-ビニルピペリドンが、また、適切である。

【0048】ビニルピロリドンが好ましく、その例は、N-ビニルピロリドン、N-(1-メチルビニル)ピロリドン、N-ビニル-5-メチルピロリドン、N-ビニル-3,3-ジメチルピロリドン、N-ビニル-5-エチルピロリドンなどである。ポリエステルポリマーに分散性を与える第2の方法は、主鎖上におけるカルボン酸基による。これは、ある種の窒素含有アルコール及びアミンを用いてエステル又はアミドを形成することにより達成され得る。そのような分散性ポリマーを形成するのに有用な化学物質の例は、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルアミン、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロパノール、N-(3-アミノプロピル)モルホリン、N-(3-ヒドロキシプロピル)モルホリン、トリエチレンテトラミン及びテトラエチレンペンタミンである。エステル又はアミド結合は、不飽和酸又はエステルの重合前又は後のいずれに形成してもよい。これは、エステル交換又はアミド基転移によ

り容易に行うことができる。好ましい材料は、3-(N,N-ジメチルプロピル)基を含むものである。

【0049】重合性粘度改良剤の剪断安定性は、その分子量により決定される。本発明において有用なポリマーは、約500amu（原子質量単位）から1,000,000amuを超える分子量を有していてもよい。しかしながら、所定の剪断安定性を有するポリマーは、約175,000amu未満、及び好ましくは150,000amu未満の分子量を有するであろう。典型的には、重合性粘度改良剤は、潤滑剤ベースオイル中の濃縮物として市販されている。濃度は、数%から90%ポリマーを超えて変動し得る。従って、希釈剤を除く、最終潤滑剤中において使用

される実際のポリマーの濃度は、約0.5～約50%である。ポリマーの好ましい濃度は、約1～30%であり、より好ましくは約2～約20%である。好ましいポリマーは、分子量が175,000amu未満のポリメタクリレートポリマーである。これらの製品は、RohMax division of DeGussaから商業的に商業的に入手可能であり、Viscoplex 0-10; Viscoplex 0-50; Viscoplex 0-110; Viscoplex 0-220; Viscoplex 5089及びViscoplex 5151として販売されている。

【0050】動力伝達流体組成物中における他の添加剤の代表的な量を以下の表に示した：

添加剤	広範（質量%）	好適（質量%）
腐食抑制剤	0.01～3	0.02～1
分散剤	0.10～10	2～5
消泡剤	0.001～5	0.001～0.5
清浄剤	0.01～6	0.01～3
耐摩耗剤	0.001～5	0.2～3
流動点降下剤	0.01～2	0.01～1.5
シール膨潤剤	0.1～8	0.5～5
潤滑油	残部	残部

【0051】本発明の添加剤組成物は、他の所望の潤滑油添加剤と組み合わせて、濃縮物としてもよい。典型的に、濃縮物の活性成分（a. i.）レベルは、濃縮物の20～90質量%、好ましくは25～80質量%、最も好ましくは35～75質量%であろう。濃縮物の残部は、典型的には潤滑油又は溶剤からなる希釈剤である。以下の実施例は、本発明の具体例として記載するものである。しかしながら、本発明は実施例に記載のものに制限されないと理解すべきである。全ての部及び割合は、他に記載のない限り質量によるものである。

【0052】

【実施例】自動車のトランスミッション流体の揺れ抵抗性を評価するための標準化された試験方法はない。数種の試験方法が文献において議論されている。その方法の全てが共通のテーマを分かち、即ち、ある設定条件下で試験流体中に浸漬された摩擦ディスクを連続的にスライディングさせている。設定した間隔で、その流体の摩擦対速度特性を測定する。この試験での通常の不合格基準は、 dMu/dV （速度の変化に対する摩擦係数の変化）が負となったとき、即ち、速度が上昇し、摩擦係数が低下したときである。以下に記載する同様の方法を行って、本発明の組成物を評価した。

【0053】実施例1.

揺れ抵抗性試験方法

標準試験ヘッドに固定したSAE No. 2試験機を改良して、試験流体が、外部の恒温リザーバから試験ヘッ

ド及びバックへと循環するのを可能とした。試験ヘッドは、スライディングトルクコンバータクラッチの代表例であるスチールセパレータプレート2つ及び摩擦ディスクを挿入することにより製造した（このアセンブリはクラッチバックと称する）。2リットルの試験流体を、32cm²（5平方インチ）の銅クーボンと共に加熱した浴へ入れた。小さなポンプにより、試験流体を、リザーバから試験ヘッドへヒループ中を循環させた。リザーバ中の流体は、試験ヘッドを通して循環させながら145℃に加熱し、また、50ml/分の空気を試験ヘッドに供給した。SAE No. 2機械運転系を始動させ、試験プレートを180rpmで回転させたが、クラッチバックには圧を付さないようにした。このならし運転を1時間継続した。1時間経過時、5の摩擦係数（Mu）対速度測定値が得られた。その後、動的連動部（dynamic engagement）6つをそれぞれ13,500ジュールで駆動させ、次いで、静的破損係数（static breakaway friction）を1回測定した。このデータの収集が終了したら、耐久サイクルを開始した。

【0054】耐久サイクルは、約1時間区切りで運転した。各時間について、系の“スリップ”を、155℃、180rpm、10kg/cm²、50分間で行った。50分間のスリップ終了時、20個の動的連動部を13,500ジュールで駆動させた。この手段を3回以上繰り返し、4時間の耐久サイクルとした。4時間経過時、120℃で、5のMu対速度測定値が得られた。流体のdM

u/dV は、第3回、第4回及び第5回の Mu 対速度測定値を平均化し、 $0.35m/s$ での Mu 値を $1.2m/s$ での Mu 値から減算し、速度変化の $0.85m/s$ で割り算することにより計算される。都合上、その数値に1000を掛けて、それを整数とした。流体は、 dMu/dV 値がマイナス3(−3)となったときに揺れ抵抗保護が消失したと考えられる。その結果は、“不合格までの時間”として報告する。揺れ抵抗特性を有してい

ない数種の商業的ATFについても、この試験方法で評価した。それらは、“不合格までの時間”が15～25であった。数種の試験流体を、異なる添加剤組成物を合成ベース流体中に溶解することにより調製した。これらの流体の揺れ抵抗性を、上述した方法を用いて評価した。7つの試験流体組成物の組成を以下の表1に示す。

【0055】表1

試験流体組成物及び試験結果

	1	2	3	4	5	6	7
耐摩耗剤							
ジチオリン酸亜鉛	0.20	0.20	—	—	—	—	—
リン酸エステル(Vanlube 7611M)	—	—	—	0.50	0.50	0.50	0.50
ジブチルスホニット	—	—	0.18	—	—	—	—
チオアルキルスホニット	0.36	0.36	—	—	—	0.20	0.20
金属清浄剤							
硫化アミンフェナート	0.50	0.50	—	0.25	—	0.25	—
300TBNのカリウムソノベート	—	—	—	—	0.25	—	0.25
400TBNのカリウムソノベート	—	—	0.25	—	—	—	—
摩擦改良剤*	1.00	3.50	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00
不合格までの時間	25	130	15	250	180	215	175

【0056】*摩擦改良剤は、次のようにして製造した：機械的攪拌機、窒素スリーブ、ディーンスタークトラップ及び冷却機を備える1リットル丸底フラスコ中へ、458g(1.30モル)のイソオクタデセニルコハク酸無水物(Dixie Chemical Co.製のODSA)を入れた。緩やかな窒素スリーブを開始し、攪拌を始め、かつ、材料を130℃に加熱した。商業的なジエチレントリアミン61.5g(0.6モル)を、直ちに、ゆっくりと、ディップチューブを介して、加熱攪拌状態のイソオクタデセニルコハク酸無水物へ添加した。混合物の温度を150℃に上昇させ、その温度で2時間保持した。この加熱時間中、11mlの水をディーンスタークトラップから集めた。フラスコを冷却した生成物を得た。収量：505g；窒素%：4.97。

【0057】上記表中の流体1及び2は、ジチオリン酸亜鉛耐摩耗剤系を用いて従来通りに配合された動力伝達流体である。それらは、非常に高レベルの摩擦改良剤で、幾らか上昇された揺れ抵抗性が達成され得る(3.5%対1.0%：流体2対流体1)ことを示す。ジチオリン酸亜鉛をジブチルスホニットで置き換えること(流体3)により、揺れ抵抗性の改善はなされなかった(流体3を流体1と比較)。耐摩耗剤系を、本発明のリン酸エステル(R. T. Vanderbilt Co.による米国特許第6,235,686号明細書に記載されたような、式 $(R-O)_2-P(:S)-CH(COOR_1)CH_2COOR_2$ (式中、R、 R_1 及び R_2 は、 C_{3-8} アルキルである)を

有するVanlube 7611M)へ変更することにより、揺れ抵抗性が劇的に改善された(流体4及び5を流体2及び3と比較)。チオアルキルスホニットを再び、ホスフェートエステルを配合した流体に添加した場合(流体6及び7)でさえ、それらの揺れ抵抗性は、依然として、ジチオリン酸亜鉛含有流体と比較して、有意に改善されていた。

【0058】実施例2

連続可変トランスミッションにおけるバリエータ(variator)に付されるようなスチール-スチール摩擦係数の測定について標準化された方法はない。しかしながら、以下に記載する方法が公表されており、バリエータ性能を予測する結果を得るのに許容可能である。

スチール-スチール摩擦試験

試験は、標準化チムケン試験リング及びCVTベルト要素を備えるFalex Model 1試験装置を用いて行った。CVTベルト要素では、試験リングに対して1500N/mm²の荷重を付し、リングには20アーク度(degree arc)を超える振動を付した。試験流体は、手順の間、100℃で維持した。摩擦係数は、アークの中間点で、速度が約3cm/秒(動摩擦係数を生ずる)の時、及び速度がゼロになった(静摩擦係数を生ずる)時に測定した。

【0059】表1に示す同一の7つの潤滑剤を、上記試験方法においてスチール-スチール摩擦特性について評価した。この試験により、潤滑剤についての静摩擦係数と動摩擦係数の双方が得られた。これらの潤滑剤につい

て測定された静摩擦係数と動摩擦係数を表2に示す。
表2

スチール-スチール摩擦係数
荷重=1500N/mm² 温度 100℃

摩擦係数	1	2	3	4	5	6	7
動的	0.138	0.146	0.160	0.139	0.141	0.138	0.144
静的	0.159	0.165	0.181	0.152	0.162	0.162	0.169

【0060】表2における結果から、本発明の潤滑剤が、非常に高いスチール-スチール摩擦係数を有するので、連続可変トランスミッションにおける使用に十分適していることが示される。流体3がこの評価における摩擦係数について最高値を有するが、それは、揺れ抵抗性

が不適切である。流体4及び5は、CVT潤滑剤として使用される流体1と比較すると、非常に良好なスチール-スチール摩擦係数を提供する。チオアルキルホスフィットを添加することにより、静摩擦係数が更に上昇する（流体4と流体6、流体5と流体7を比較）。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C10M 105/18		C10M 105/18	
105/32		105/32	
105/76		105/76	
133/04		133/04	
133/16		133/16	
137/02		137/02	
137/04		137/04	
137/10		137/10	
139/00		139/00	A
159/22		159/22	
159/24		159/24	
// C10N 30:00		C10N 30:00	Z
40:04		40:04	
(72)発明者	キャサリン エム リチャード アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07023 ファンウッド オーク コート 8	Fターム(参考) 4H104 BA02A BA03A BB31A BB41A BE02C BE11C BH02C BH03C BH06C BJ03A BJ05C DA02A DA06A DB06C DB07C LA20 PA03	